

## Järjestelmä ja menetelmä pakokaasujen puhdistamiseksi

Tämän keksinnön kohteena on järjestelmä ja menetelmä moottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi heterogeenisissä olosuhteissa.

5 Laihaseosmoottoria ( $\lambda > 1$ , happea ylimäärin) on käytetty alun perin kaikissa raskaisissa ajoneuvoissa (kuorma-autot, veturit, laivat) ja voimalaitoksissa, koska sillä voidaan tuottaa liikumiseen tarvittava energia selvästi suuremmalla hyötysuhteella kuin esim. bensiinimoottorilla, joka on ollut pienissä, tehoa vaativissa moottoreissa paras ratkaisu. Fossilisten poltoaineiden rajallisuus,  $\text{CO}_2$ -päästötavoiteet ja poltoaineiden kohoavat hinnat ovat myös ohjanneet moottorivalmistajien kehitystä. Viimeikoina on tullut markkinoille uusia poltoaineen suoraan ruiskutukseen perustuvia diesel- ja bensiinimoottorityyppejä, jotka ovat kilpailukykyisiä tehokkuudeltaan ja ajo-ominaisuusiltaan tavanomaisiin stökiometrisissä tai rikkaisissa ( $\lambda \leq 1$ , happea stökiometrisesti tai alimäärin) palamisolosuhteissa bensiiniä käyttäviin henkilöautoihin verrattuna. Perinteisesti dieselmoottoreiden partikkelpäästöt ovat olleet korkeammat kuin bensiiniautojen vastaavat päästöt, mutta nykyisten dieselautojen rakaemissiot on saatu moottoriteknisin keinoin jo hyvin alhaisiksi. Uusien dieselmoottorien (TDI, HDI) raaka-aineissa on selvästi alhaisemmat hiilivety- (HC), haka- (CO) ja  $\text{NO}_x$ -pitoisuudet kuin bensiiniautossa. Päästörajat tiukentuvat etukäteen annetun aikataulun mukaan, jossa partikkeli ja  $\text{NO}_x$ -n määrät tulee puolittaa siirtymässä nykytasosta vuoteen 2005 mennessä: partikkeliraja 0,025 g/km ja  $\text{NO}_x$  0,25 g/km. Ajosyklit painottavat henkilöautoilla kaupunkiajaa ja kuorma-autoilla maantieajaa johtuen niiden tyyppillisestä käytöstä. Linja-autolle on käytetty myös enemmän kaupunkiajaa simuloivia ajosyklejä.

20 25 Kaasumaiset päästöt (HC, CO) puhdistuvat helposti yli 70 %:n konversiolla hyvässä, yleensä Pt:aa tai Pd:a sisältävässä hapetuskatalyytissä, joskin pakokaasujen lämpötila laskee moottorin hyötysuhteen parantuessa. Tästä syystä katalyytit asennetaan usein mahdollisimman lähelle moottoria (CC = Closed Coupled) tavanomaisen koriin alle asennuksen sijasta (UF = Under Floor). Lämpötilaero eri asemissa voi olla yli 30-50 °C. Henkilöautoissa pakokaasun lämpötila välittömästi dieselmoottorin jälkeen on tavallisesti 150-250 °C kaupunki- ja 250-350 °C maantieajossa. Lämpötila- ja tilasyistä asennetaan joskus pieni nk. starttikatalyytti CC-asemaan ja suurempi pääkatalyytti UF-asemaan.

30

Nykyisissä henkilö- ja kuorma-autokohteissa tarvitaan vähennystä etenkin  $\text{NO}_x$ - ja partikkelpäästöihin, joita on vaikea poistaa tavanomaisilla katalyytteillä. Partikkeleista voidaan hapettaa kaasunaiset adsorboivat hiilivedyt, mutta kiinteät noki ja epäorgaaniset yhdisteet eivät juuri reagoi katalyyttissä. 3-toimikatalyyttissä  $\text{HC}$ ,  $\text{CO}$  ja  $\text{NO}_x$  reagoivat yhtä aikaa haitattomiksi yhdisteiksi, mutta sellaisen katalyytin käyttö vaatii stökiometrisiä olosuhteita ja paluuta perinteiseen bensiinimoottoriin. Koska dieselmoottorin toimintaperiaate ja polttoaine poikkeavat bensiinimoottorista, sitä ei voida käyttää jatkuvasti stökiometrisenä tai rikkaalla. Suoraruiskutusta ja yli-määrin happea käyttävien bensiinimoottoreiden yleistyessä bensiini- ja dieselmoottoreiden päästöjen koostumus lähestyy toisiaan. Itseasiassa laihaseosbensiinipakokaissuissa on huomattavasti suuremmat nokipäästöt kuin tavanomaisissa bensiinimoottoreissa. Kuten päästöille myös polttoaineen ja moottorin laadulle tulee tiukentuvia rajoituksia Euroopassa, Yhdysvalloissa ja Japanissa. Tämä tarkoittaa esimerkiksi sitä, että Euroopassa bensiinin ja dieselin rikkipitoisuusraja on sama 50 ppm vuoden 2005 jälkeen. Muut maat seuraavat säännöksissä hitaammalla aikataululla perässä.

Typen oksidien pelkistymistä katalyyttissä on edistetty käyttämällä polttoaine- tai pelkistininjektiota pakoputkistoon tai sylinteriin, mutta selektiivisyys (20-30 %  $\text{NO}_x$ -konversio) ja katalyyttien kestävyys ovat liian huonoja.

Noen suodattamiseen ja polttamiseen dieselpakkokaissuissa on kehitetty erilaisia suodattimia ja vaihtoehtoja niiden regenerointiin: liekkipolttimet, sähkölämmitys ja katalyytti sisältävät lisääineet polttoaineen joukossa tai partikkeliloukussa. Partikkelierottimet on regeneroitava kertyneistä partikkeleista säännöllisin aikavälein. Noki-partikkelien palamisen termisesti vaatii kuitenkin ilmassa yli 600 °C:n lämpötilan.

Mahdollisten epäorgaanisten yhdisteiden toivotaan menevän katalyyttijärjestelmän läpi muuttumattomina. Sulfaatit ovat peräisin poltto- ja voiteluaineen rikistä, joka hapetuu  $\text{SO}_2$ :ksi ja  $\text{SO}_3$ :ksi muodostaneen sulfaattia katalyyttiin ja partikkeleihin. Sulfaattien muodostusta voidaan alentaa käyttämällä vähäräikkistä polttoainetta tai katalyyttiä, joka hapettaa mahdollisimman vähän  $\text{SO}_2$ :a  $\text{SO}_3$ :ksi. Sulfaatit noen pinnalla lisäävät partikkelien massaa myös, koska ne keräävät vettä ja siihen absorboituvia yhdisteitä edelleen pintaansa.

On myös esitetty regeneroitava partikkelisuodatinmenetelmä, mutta siinä on käytetään kahta rinnakkaisista linjastoa ja hyvin monimutkaisista ohjausjärjestelmistä (EP 0703 352 A3).

Noen hapetukseen suodattimessa on esitetty menetelmä (CRT = Continuous Regenerated Trap), jossa edessä olevassa Pt-hapetuskatalyytissä muodostuva  $\text{NO}_2$  5 hapettaa nokea sitä seuraavassa suodattimessa alhaisissa lämpötiloissa (US 4 902 487). Partikkelerottimia käytetään laajasti ja niiden rakennetta ja materiaalia kehitetään kestämään vaativia autokoheteita. Erosionskyky saattaa olla helposti yli 80-90 %, mutta typen oksidien suhtein ei saada aikaan juuri minkäänlaista vähennystä. Haittana on myös suuret määritä pistävän hajuista  $\text{NO}_2$ :ta, joka on lähellä päästölähettä terveydelle haitallisempia kuin NO. On esitetty käytettäväksi urea-SCR-katalyyttiä (SCR = Selective Catalytic Reduction) Pt-hapetus-katalyytin ja partikkeliolukun jälkeen (Automotive Engineering 25(2000) nr 5 s. 73-77), mutta siinä tapauksessa tarvitaan erillinen, kallis, oman säätöjärjestelmän ja ureasäiliön vaativa laitteisto, jota ei voida käyttää alle 250 °C:ssa.

Eräässä ratkaisussa on käytetty kahden kennokatalyytin järjestelmää, jossa ensimmäisen katalyytin aukkotihais on katalyytin aukkojen tukkeentumisen estämiseksi 15 pienempi kuin jälkimmäisen katalyytin (EP 0 875 667 A2). Tällaisissa ratkaisuissa pyritään pidentämään noen viipymääikää olosuhteissa, jossa se voi palaa, mutta arviolta partikkeleista voidaan poistaa alle 50 % ja poistoaste riippuu hyvin paljon virtausmäärästä ja lämpötilasta pelkästään kenoja sisältävässä systeemissä.

Typen oksidien poistamiseen suoraruiskutusbensiiniautokohteisiin (GDI = gasoline direct injection) on esitetty  $\text{NO}_x$ -trap-katalyyttejä, joiden toiminta perustuu siihen, että olosuhteita vahdellaan suunnitellulla tavalla laihan ja rikkaan välillä. Tällöin  $\text{NO}_x$ :t voivat adsorboitua erityisesti tähän tarkoitukseen suunniteltuihin yhdisteisiin pitempään kestävän laihan vaiheen ja pelkistyä typeksi lyhyen rikkaan tai stöliometrisen piilkin aikana. Tyypillisesti laihavaiseen pituus on yli 30 kertaa pidempi kuin 20 rikkaan vaiheen pituus. Tällä tavalla on mahdollista saada säästöö polttoaineen kulutuksessa seoksen ollessa kuitenkin keskimäärin selvästi laihan ja samaan aikaan typen oksidien päästöistä poistetaan yli 70 % (EP 0 560 991). Tyypillisiä  $\text{NO}_x$ -adsorptioyhdisteitä Pt-katalyytissä ovat esimerkiksi Ba, Sr, K, Na, Li, Cs, La ja Y. Bensiinimoottorilla rikastuksien toteuttaminen onnistuu helposti, haittana on katalyyttien 25 rikinkestävyyys ja rikastuksista johtuva polttoaineen kulutuksen nousu. Dieselmoottori käy parhaiten selvästi laihalla polttoaine-ilma-seoksella, mutta on osoitettu moottorikokeissa, että rikastukset ja  $\text{NO}_x$ -trap-katalyytit toimivat myös dieselpakokaasujen puhdistuksessa (Krämer et al. 1999, seminaarissa "Abgasnachbehandlung von Fahrzeugdieselmotoren", 15.-16.6.1999, Haus der Technik, Aachen).

TOEDO-E5426860

Tämän keksinnön tarkoituksesta on saada aikaan partikkeli ja  $\text{NO}_x$ :n poiston suhteen tehokas ja nykyisiin moottorijärjestelmiin integroitu järjestelmä, jolla etenkin typen oksidien ja partikkeli suhteesta saavutetaan korkeat konversiot.

5 Keksintö perustuu siihen, että yhdistetään hapetuskatalyytti, partikkelerotin ja  $\text{NO}_x$ -adsorbentikatalyytti tavalla, jossa olosuhteet ovat otolliset partikkeli ja typen oksidien keräämiseen tai adsorboimiseen ja vaihteittain noki poltetaan ja adsorboitunut typen oksidi pelkistetään sopivissa olosuhteissa, jotka tulevat normaalilaisen seuraaviksi tai järjestetään tarkoituksesta. Hiilivedyt ja hiilikä hapettuvat tehokkaasti hapetuskatalyytissä.  $\text{NO}_2$ -päästöt pysyvät erittäin alhaisena.

10 Keksinnön käyttöalueita ovat diesel-, laihabensiini- ja savukaasusovellutukset liikkuvissa tai stationaarisissa kohdeissa. Moottorit voivat olla vapaastiengittävää tai turboahdettuja ja polttoainesyöttö suoraruiskutteinen sekä diesel- että bensiiniautoissa. Keksinnön mukaisia järjestelmiä voidaan käyttää myös muissa moottoreissa tai polttoaineille, joissa olosuhteet voidaan säädellä jäljempänä kuvatuilla tavoilla.

15 Konsepti rakentuu kolmesta toiminnallisesta yksiköstä, jossa ovat mukana yksi tai useampi hapetuskatalyytti, yksi tai useampi partikkelerotin sekä yksi tai useampi  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti.

20 Keksinnön mukaisesti on näin ollen aikaansaatu järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti, partikkelerotin ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita.

25 Toiminnalliset yksiköt voivat pakokaasun virtaussuunnassa olla järjestysessä hapetuskatalyytti, partikkelerotin ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti tai järjestysessä  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, partikkelerotin ja hapetuskatalyytti tai järjestysessä  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, hapetuskatalyytti ja partikkelerotin.

Erään keksinnön mukaisen suoritusmuodon mukaan moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanava on yhdistetty yhdyskanavaan, johon mainitut toiminnalliset yksiköt on asennettu.

30 Erään toisen suoritusmuodon mukaan moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanavaan on asennettu  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti, joka poistokanavat on yhdistetty yhdyskanavaan, johon hapetuskatalyytti ja partikkelerotin on asennettu.

TOE020-25126860

Keksinnön mukainen järjestelmä voi myös sisältää kaksi tai useampia rinnakkain asennettuja osajärjestelmiä, jotka kukaan sisältäävät mainitut kolme toiminnallista yksikköä.

Keksinnön mukaisesti on myös aikaansaatu järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttejä, joita on asennettu yksi jokaiseen sylinterin pakokaasun poistokanavaan tai joita on asennettu yksi jokaiseen kahden sylinterin pakokaasun poistokanavaan. Tämä järjestelmä soveltuu erityisesti laihabensiinikohteisiin (GDI). Tämä järjestelmä voi myös sisältää partikkelerottimen ja/tai toisen katalyytin, kuten hapetuskatalyytin tai 3-toimikatalyytin.

Keksinnön mukaisesti pakokaasun puhdistaminen suoritetaan heterogeenisissä olosuhteissa, jolloin  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin sulfaattien regenerointi, nitraattien pelkistys ja partikkeleiden polttaminen suoritetaan käyttämällä jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta. Tällöin laiha-rikasvaiheiden keston suhde on edullisesti yli 3 ja erityisen edullisesti yli 10. Rikastus- ja laihavaiheet voivat olla eri tilanteissa ja tarkoituksen mukaan kestoltaan ja seosuhteeltaan erilaisia.

Heterogeenisillä olosuhteilla saavutetaan useita samanaikaisia etuja rikastusvaiheessa, eli nitraattien pelkistys, S-regenerointi ja rikastuksesta aiheutuva lämpötilan nousu auttaa partikkeleiden polttoa ja S-regenerointia.

Edullinen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti sisältää katalyyttisenä metallina platinaa ja/tai rodiumia ja ainakin yhden seuraavista alkuaineista Ba, Sr, La, Y, Ce, Zr sekä mahdollisesti ainakin yhden seuraavista alkuaineista: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca. Mainitut alkuaineet voivat olla oksidi-, sulfaatti-, nitraatti-, aluminaatti- tai metallimuodossa. Edullisesti ne ovat oksidi muodossa.

Mainittu hapetuskatalyytti sisältää katalyyttisenä metallina edullisesti platinaa ja/tai palladiumia.

Edullisia tukiaineita hapetuskatalyytissä ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytissä ovat sellaiset, jotka sisältävät pääosin ainakin yhtä seuraavista oksideista: alumiinioksidi, zeoliitti, alumiiniisilikaatti, piidioksidi ja titaaniidioksidi.

Keksinnön mukaisesti on myös aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan jonkin edellä kuvatun keksinnön mukaisen järjestelmän läpi.

Keksinnön mukaisesti on lisäksi aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa sulfaattien regenerointi saadaan aikaan käyttämällä laiha-rikasseosta, jossa laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

Keksinnön mukaisesti voidaan nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin käyttää kestoltaan erilaisia rikastuksia, jolloin edullisesti käytetään sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin pidempää aikaa kuin nitraattien regenerointiin.

Keksinnön mukaisesti on vieläpä aikaansaatu menetelmä keskimäärin ylimäärin 10 happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, jossa menetelmässä puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointi saadaan aikaan säättämällä ajoittain moottorin seosuhde laihasta lähemmäksi stökiometristä suhdetta, jolloin  $\lambda$ -arvo edullisesti on pienempi kuin 1,2 ja edullisemmin pienempi kuin 1,15. 15 Tähän menetelmään liittyen moottoriin tai pakoputkistoon voidaan ennen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä injektoida poltoainetta, jolloin seosuhde saadaan olennaisesti stökiometriseksi tai rikkaaksi  $\lambda$ -arvon ollessa pienempi kuin 1,1, edullisesti 1 tai pienempi kuin 1 ja edullisemmin välillä 0,97-1,00.

Keksintöä kuvataan seuraavassa lähemmin viittaamalla oheisiin kuviin, joista 20 kuva 1 esittää erästä keksinnön mukaista järjestelmää,  
 kuva 2 esittää erästä toista keksinnön mukaista järjestelmää,  
 kuva 3 esittää erästä kolmatta keksinnön mukaista järjestelmää,  
 kuva 4 esittää erästä neljättä keksinnön mukaista järjestelmää, ja  
 kuvat 5-9 esittävät graafisesti laboratoriokokeista saatuja tuloksia.

25 Keksinnön mukaisesti toiminnalliset yksiköt voidaan järjestää kohteen olosuhteiden ja konversiovaatimusten mukaan eri järjestykseen. Kuvissa 1-4 on esimerkinomaisesti esitetty joitakin edullisia keksinnön mukaisia järjestelmiä.

Kuvissa 1-4 A merkitsee ilmaa (air) ja F merkitsee poltoainetta (fuel).

30 Kuvassa 1 on esitetty järjestelmä, jossa yksiköt on järjestetty järjestykseen, jossa moottorista 1 tuleva raaka pakokaasu 2 menee ensin hapetuskatalyyttiin 3, seuraa-

TIE040-E4426860

vaksi partikkeliloukuun 4 ja viimeiseksi  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytistä 5 tulee ulos puhdistettu pakokaasu 6. Tämä järjestelmä on erityisen edullinen noen regeneroinnin kannalta.

5 Kuvassa 2 on esitetty eräs toinen järjestelmä, jossa yksiköt on järjestetty järjestykseen, jossa moottorista 1 tuleva raaka pakokaasu 2 menee ensin  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytiin 5, seuraavaksi partikkeliloukuun 4 ja viimeiseksi hapetuskatalyytistä 3 tulee ulos puhdistettu pakokaasu 6.

10 Kuvassa 3 on esitetty järjestelmä, jossa jokaiselle sylinterille on järjestetty oma  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti. Koska dieselmoottorilla on vaikea järjestää koko pakokaasuun rikkaita olosuhteita, voidaan uusimmissa moottorihausjärjestelmissä käyttää sylinterikohtaista A/F-säätöä ja tehdä rikastukset vaihtellessa eri sylinteriessä keskenään eri aikaan. 4-sylinteriseessä 7, 8, 9, 10 moottorissa on pakoputkistoon asennettu jokaiselta sylinteriltä tulevaan putkistoon oma  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti 5". Nykykäiset säätöjärjestelmät ja moottorit (common rail, turboahdettu) antavat mahdollisuuden säätää  $\lambda$  erikseen jokaisessa sylinterissä. Suurimman osan aikaa kaikissa sylinteriessä pakokaasu on laihana kerätyn typen oksideja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytiin. Aika-ajoin noin 0,5-10 min välein tehdään sylinterikohtainen rikastus ( $\lambda \leq 1$ ), jolla pelkistetään  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytissä olevat nitraatit typeksi. Rikastusta ei tehdä yhtä aikaa kaikissa sylinteriessä. Koska rikastavan sylinterin 7, 11 rinnalla kävät sylinterit 8-10 ovat laihalla, on seoksen koostumus yhdyskanavassa 12 kuitenkin sekoittamisen jälkeen laihalla, jossa seoksessa hapetuskatalyytti 3 voi toimia ja partikkelilouku 4 kerää kiintoaine partikkelit. Noen määrää dieselmoottorin pakokaasussa voidaan hallita huomattavasti paremmin sylinterikohtaisesti verrattuna tapaukseen, jossa koko seos olisi rikastettu. Partikkelilouku 4 regeneroidaan noesta  $\text{NO}_2$ :lla antamalla seoksen olla riittävän kauan kaikilla tai joillakin sylinterillä laihana.

20 Kuvassa 4 on esitetty järjestelmä, jossa toiminnalliset yksiköt on järjestetty myös kahteen osaan eri sylinterille 7 ja 8 sekä 9 ja 10, joissa molemmissa linjoissa on täydellinen keksinnön mukainen järjestelmä sisältäen hapetuskatalyytin 3', partikkeliloukuun 4' ja  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin 5'. Tällöin voidaan käyttää noin puolet pienempiä tilavuuksia katalyytteille ja loukuille, jolloin ne voidaan sijoittaa mahdollisimman lähelle moottoria. Rikastusten aikaansaaminen on huomattavasti helpompaa kahdessa sylinterissä kuin koko moottorissa ja tällä tavalla saadaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti regeneroitua nitraateista, sulfaateista tai partikkeleista. Yhden tai kahden sylinterin systeemissä voidaan rikastaa dieselmoottori sillä tavalla, että lämpötila noussee riittävän korkeaksi myös sulfaattien hajottamiseksi rikkivedyksi rikkaassa vaiheessa ja noki palaa rikastuksen loputtua happimäärän nostessa äkillisesti. Vas-

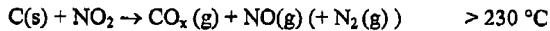
taavaa systeemiä voidaan käyttää myös laihabensiinikohdeissa (GDI), jolloin partikkeliolukku voidaan jättää myös pois ja hapetuskatalyytin tilalla on 3-toimikatalyytti.

Keksinnön mukaisella järjestelmällä voidaan typen oksideja poistaa laihossa olosuhteissa ja estää nykyisissä hapetuskatalyyteissä muodostuvan haitallisen  $\text{NO}_2$ :n pääsy ulkoilmaan. Tavoitteena on pelkistää typen oksidit typeksi  $\lambda$ :n laskiessa pelkistyspiirin aikana tasolle  $\leq 1$ . Vaikka nitraattien pelkistys ei toimisi joissain olosuhteissa, hajoavat nitraatit muodostavat ja katalyytti desorboi pääasiassa  $\text{NO}$ :ta  $\text{NO}_2$ :n sijasta, mikä on jo huomattava etu järjestelmässä. Jos seosuhde menee stökiometriseksi tai lähes stökiometrisesti  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytissä, nitraattien hajoamislämpötila laskee selvästi verrattuna normaaleihin dieselolosuhteisiin, jolloin tämän kaltainen desorptio on mahdollinen. Riippuen  $\text{NO}_x$ -adsorptiomateriaaleista, lämpötila on tällöin välillä 150-400 °C.

Koska noen poltamiseen tarvitaan korkea  $\text{NO}_2/\text{C}$ -suhde ja reaktion selektiivisyys on huono, suurin osa  $\text{NO}_2$ :sta tulee kuvaan 1 järjestelmässä partikkeliolukun läpi ja adsorboituu  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiin. Rikastuspiikkejä voidaan toisinaan hyödyntää lämpötilan nostamiseen, millä lisälämmöllä saavutetaan partikkeli palamislämpötila. Noen palamisen kannalta rikas seos ei ole edullinen, mutta heti sen jälkeen suodattimen pintalämpötila on edelleen korkea ja happipitoisuuden kasvaessa kaasussa nopeasti partikkelim reagoivat jopa hapen kanssa ( $> 500$  °C) muodostaen kaasumaisia yhdisteitä.

Sijoittamalla partikkeliolukku lähimmäs moottoria voidaan hyödyntää korkeampi lämpötila ja saada  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti toimimaan mahdollisimman suurilla ajo-opeuksilla (kuva 2). Partikkelerottimen ja hapetuskatalyytin järjestys voi olla myös toisinpäin. Tällä järjestelmällä voidaan myös tehdä sellaisia rikastuspiikkejä, jossa rikastetaan juuri sen verran, että suuri määrä nitraatteja hajoaa, muodostaa hapetuskatalyytissä  $\text{NO}_2$ :ta ja poltaa tehokkaasti partikkelitei suurella  $\text{NO}_2/\text{C}$ -suhteella. Mikäli partikkelerotin on  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin jälkeen,  $\text{NO}_2$ :ta saadaan menemään partikkeliolukulle antamalla seoksen olla laihana riittävän pitkän aikaa esim. maantieajossa.

Partikkelerottimeen tai järjestelmään kertynyt noki, C(s), regeneroidaan termisellä tai katalyyttisellä reaktiolla, joissa normaalissa pakokaasussa  $\text{NO}_2$  toimii pääasiassa hapettajana:



jossa happi ja NO<sub>2</sub> ovat kaasufaasissa tai pintoihin adsorboituneena.

Keksinnön mukaisessa järjestelmässä partikkelerotin voi olla mikä tahansa suodatin tai partikkeliteita erottava järjestelmä, joka on valmistettu keraamista, SiC:sta tai metallista. Rakenteeltaan erotin voi olla kennomainen, sauvatyypinen, vahto, huokoinen levy, lankamainen (wire mesh), äänenvaimentajarakenne tai syklonityyppinen. Partikkelerotin on paikka, johon partikkeliit jäävät riittävän pitkäksi aikaa voidakseen hapettua hiilioksideiksi ja vedeksi. Erosuskykyä on voitu tehostaa elektrostaattisesti ja palamista lisälämminlähteellä (poltimet, sähkölämmitys). Järjestelmässä voidaan käyttää myös noen palamista katalysoivia polttoaineen tai pakokaasun lisäaineita noen syytymislämpötilan alentamiseen. Partikkeliolukku voidaan pinnoittaa myös kompaktin rakenteen aikaansaamiseksi hapetus- ja/tai NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytillä. Partikkelerotin voidaan pinnoittaa tulopuolelta hapetuskatalyytillä ja lähtöpuolelta NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytillä. Vaikeutena tässä tilanteessa voi olla liian alhainen geometrinen kokonaispinta-ala katalyyttimateriaaleille.

Koska NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti on kohtuullisen hyvä hapetuskatalyytti laihaolosuhteissa, voidaan eksinnön mukaista järjestelmää käyttää sopivassa kohteessa kahdella toiminnallisella yksiköllä, jotka ovat NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti ja partikkelerotin. Tällöin NO<sub>2</sub>:ta muodostetaan antamalla seoksen olla aika-ajoin pidempää laihalla. Noin regenerointia tarvitaan kuitenkin suhteellisen harvoin. Kahden yksikön järjestelmässä noen regenerointi on voitu järjestää myös muilla tässä selityksessä kuvatuilla tavoilla.

Sylinterikohtaisella NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytillä laihamoottoreiden käyttömahdollisuudet kasvavat, vaikka järjestelmä sisältääkin useampia erillisiä toiminnallisista yksiköitä ja on siten normaalilla kalliimpi. Kokemuksen perusteella dieselmoottoreiden rikastuksen tiedetään olevan vaikeaa ja ongelmana ovat palamishäiriöt ja runsas partikkeliin muodostus. Rikastamalla kerrallaan vain yhtä sylinteriä tarvitaan selvästi vähemmän rikastusta ja sekoittuessaan yhteen muista sylinteristä tulevan pakokaasun kanssa ylimmäärä hiilivetyä, CO:ta, vetyä ja partikkeliteita palaa termiseksi, hapetuskatalyytissä ja partikkelerottimessa. NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytin eteen sijoitettu partikkelerotin poistaa muodostuvat partikkeliit ja vain kaasumaiset pelkistimet kuten CO, vety ja hiilivedyt pääsevät NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytille pelkistyspiikin aikana. Partikkelerotin taas regeneroituu NO<sub>2</sub>:lla seoksen siirtyessä jälleen laihalle.

Sylinterikohtaisella NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytillä voidaan poistaa kertyneet sulfaatit huomattavasti helpommin kuin kokonaishärjestelmällä, koska yhdessä sylinterissä rikastus ei häiritse moottorin toimintaa ja ajettavuutta verrattuna tilanteeseen, jossa

TUE0201-E5h4268160

rikastus tehtäisiin koko pakokaasuun. Stabiilien sulfaattien (kuten  $\text{BaSO}_4$ ) hajottaminen saattaa vaatia yli 600 °C lämpötilan riittävän pitkissä pelkistävissä olosuhteissa. Kun rikastus tehdään yhdessä sylinterilinjassa yksinään eri aikaaan muiden kanssa, desorboituva  $\text{H}_2\text{S}$  reagoi ylimäärin happea sisältävässä pakokaasussa termisesti 5 tai katalyytin pinnalla takaisin  $\text{SO}_2$ :ksi, joka on rikkivetyä hajuttomampi. Rikastavan sylinterin pakokaasun 11 (kuva 3) lämpötilan ollessa riittävän korkea sulfaattien hajotukseen lämpötila yhdistetyssä pakokaasussa 12 on riittävän korkea, jotta rikkivety reagoi hapetuskatalyytissä  $\text{SO}_2$ :ksi. Rikastuspikkien pituus on normaalisti hyvin lyhyt, 0,1-5 s, ja laihavaihen pituus esim. 15-180 s. Esityssä menetelmässä voidaan tieteenkin muuttaa tarpeen mukaan aikasuhdetta laiha/rikas.

Dieselpakokaasujen lämpötila laskee uusien moottorityyppien hyötysuhteiden jatkuvasti kasvaessa. Sylinterikohtaiset katalyytit voidaan sijoittaa lähemmäs moottoria ja katalyytin halkaisija pysyy kohtuullisempaan kuin tilanteessa, jossa kaikkien sylinterien pakokaasu virtaisi yhden katalyytin kautta. Jos 4-sylinterisessä autossa tarvitaan 15 kaikkiaan 2,0 litran  $\text{NO}_x$ -adortiokatalyytti, voidaan vaihtoehtoisesti sijoittaa kullekin sylinterille noin 0,5 litran katalyytti. Koska kuhunkin katalyyttiin tulee vain yhden sylinterin pakokaasu, voidaan katalyytin halkaisija laskea selvästi pienemmäksi kuin esim. samakokoinen starttikatalyytin, jonka kautta kaikki pakokaasu virtaa. Keksinnön mukaisessa tilanteessa katalyytin halkaisija lähestyy pakoputkien halkaisijaa, jolloin katalyytti mahtuu pieneen tilaan.

Käytettäessä kahta erillistä linjastoa esimerkiksi 4- tai 6-sylinterisessä moottorissa, voidaan niitä käyttää erikseen täydellisinä järjestelminä. Tällöin rikastuksen tekeminen nitraattien hajottamiseksi, partikkelienvaistamiseksi ja sulfaattien hajottamiseksi onnistuu huomattavasti helpommin kuin kokonaisjärjestelmässä. Nitraattien pelistäminen tapahtuu jo hyvin alhaisissa lämpötiloissa (jopa <200 °C). Pääasia on saada aikaan pelkistävät olosuhteet. Mikäli  $\text{NO}_x$ -pitoisuudet raakapäästöissä ovat alhaisia, jää  $\text{NO}_2/\text{C}$ -suhte alhaiseksi, jolloin tarvitaan myös eksinnön mukaisessa järjestelmässä tehtävissä rikastuksissa syntyvä lisälämpöä suodattimeen kertyneiden partikkelienvaistamiseen. Sulfaattien poistaminen on normaaleissa  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyteissä lämpötilavaatimuksen suhteen kriittisin ja sitä varten lämpötila on nostettava vähintään yli 300 °C:n, normaalista yli 600 °C:n. Jako kahteen linjastoon voi olla kriittinen tekijä, jota ilman dieselmoottorissa eksinnön mukaista järjestelmää ei voida ajettavuuden ja käynnin tasaisuusvaatimuksen takia käyttää.

On mahdollista asentaa eksinnön mukaiset järjestelmät erikokoisina niin, että yhden sylinterin pakokaasut menevät yhteen järjestelmään ja muiden sylintereiden toiseen isompaan järjestelmään. Tällöin toinen järjestelmä voi olla hyvin pieni. Kek-

sinnön mukaiset toiminnalliset yksiköt voidaan kytkeä yhteen, rinnakkain myös usealla esitetyjen vaihtoehtojen kombinaatiolla.

Kehityyissä, laihalla kävissä suoraruiskutusbensiinimoottoreissa on ollut vaikeutena partikkeliipäästöjen lisääntyminen. Partikkeleita voi syntyä paloillassa sekä laihalla että rikastuksissa normaalista bensiinimoottoripäästöä enemmän. Keksinnön mukaista järjestelmää ja menetelmää voidaan käyttää myös niissä kohteissa ja korkeampien lämpötilojen takia partikkeli ja sulfaattien poistaminen järjestelmästä tapahtuu nopeasti, usein normaalissa ajossa. Yksinkertainen partikkelerotin estäisi hetkellisesti syntyvien partikkeliä pääsyn ulkoilmaan.

10 Koska dieselmoottorilla on vaikeampi tehdä rikastuksia ( $\lambda < 1$ ) kuin bensiinimoottorilla, voidaan dieselmoottorin seosuhde säätää läheille stökiometrisiä olosuhteita, joissa moottoria voidaan käynä normaalista lyhyen aikaa.  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti kertyneet nitraatit saadaan regeneroitua injektoimalla samaan aikaan lisäpoltoainetta pakokaasun (pakoputkistoon tai jalki-injektiö sylintereihin). Tällä tavoin 15  $\text{NO}_x$ :ien päästöt moottorissa pysyvät matalampina kuin moottoririkastuksissa ( $\lambda \leq 1$ ). Palamisessa syntyvien  $\text{NO}_x$ :ien raakaemissiot nousevat laihalla verratuna siirryttäässä stökiometriiseen ja rikkaaseen seokseen. Raakaemissioiden noustessa rikastuksissa  $\text{NO}_x$ -konversiovaatimus myös kasvaa. Käytämällä dieselmoottoria hetkellisesti läheillä stökiometristä, mutta pysyväällä selvästi laihalla, voidaan typen oksidien ja partikkeliä raakaemissiot pitää kohtuullisina. Sillä hetkellä rikastus pelkistäviin olosuhteisiin tehdään poltoaineinjektiolla. Pelkistystehon kannalta voi olla tarpeen tehdä kestoltaan pidempi rikastuspiikki tätä menetelmää käytettäässä, koska  $\lambda$  on nyt lähempää 1:tä kuin aiemmin kuvattussa menetelmässä. Pelkistysteho riippuu rikastusvaiheen kestosta, etäisyydestä stökiometriiseen seokseen ja pelkistimien 20 koostumuksesta.

Lisäinjektiö poltoaineella voidaan ajastaa myös hieman eri aikaan kuin moottoririkastus hieman laihalle. Lisäinjektiö voi olla rikastuksen tehostamiseksi hieman ennen tai jälkeen moottoririkastuksen. Saattaa olla edullista tehdä lisäinjektiö ennen moottoririkastusta esimerkiksi siitä syystä, että vielä selvästi laihassa seoksessa poltoaine krakkautuu reaktiivisiksi yhdisteiksi alemmassa lämpötilassa kuin syötettäessä läheillä stökiometristä olevaan seokseen. Tämä voidaan optimoida mm. lämpötilan ja pelkistystehon suhteen. Lisäinjektiö voidaan tehdä myös syöttämällä poltoainetta järjestelmään juuri ennen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti. S-regenerointi onnistuu myös käytämällä tätä menetelmää tai tehdään kestoltaan pidempi ja rikkaampi rikastus. Termodynäamisten laskelmien mukaan ilman lisäinjektiota läheillä stökiometristä seosta laihalla nitraattien hajoamislämpötila on selvästi alentunut, jolloin 25

normaaleissa ajo-olosuhteissa  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytistä desorboituu  $\text{NO}$ :ta, joka on ympäristön kannalta parempi päästö kuin normaaleista Pt-hapetuskatalyyteistä syntyvä  $\text{NO}_2$ . Rikastusta jatkuvasti tai hetkellisesti ei dieselmoottorilla voida tehdä polttoaineinjektiolla järkevästi, koska happea on normaalissa käyntitilanteessa 5-16 % 5 pakokaasussa. Silloin tarvittava polttoainemääriä olisi niin suuri, että se kuluttaisi kaiken tämän hapen ennen kuin typen oksidit alkaisivat kunnolla pelkistyä. Näin suuri hiilivetymääriä ei enää kunnolla pala katalyyteissä ja injektiota aiheuttaa liian suuren polttoaineen kulutuksen kasvun sekä päästöriskin.

Järjestelmää kehitettäessä syntyi myös  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytteille S-regenerointimenetelmä, jossa tavanomaisen pitkän pelkistykäsittelyn sijaan S-regenerointi tehtiin heterogeenisissä laiha-rikas-olosuhteissa, jotka vastasivat normaalialia järjestelmän ajonaikaista laiha-rikas-ajastusta ja olosuhteita lukuunottamatta lämpötilaa, jonka tuli nostaa ko. katalyytin sulfaattien hajottamisen vaatimalle tasolle. Ominaisista on rikasvaiheen lyhyys verrattuna laihavaiheeseen. S-regenerointi tulisi tehdä tilanteissa, joissa lämpötila on muutenkin ajotilanteesta johtuen korkea, esim. moottoritehossa. Lisälämpöä saadaan aikaan siirtämällä laihavaiheen seosta lähemmäs stökiometristä.

Keksintää kuvataan vielä seuraavassa esimerkkien avulla, jotka liittyvät suoritettuihin laboratoriokokeisiin.

20 Keksinnön mukaisissa järjestelmissä ja vertailujärjestelmissä käytettiin seuraavassa lähemmin kuvattua hapetuskatalyyttiä,  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä ja partikkelerotinta eli partikkeliloukkua.

Hapetuskatalyytinä käytettiin dieselolosuhteisiin kehitettyä hapetuskatalyyttiä, jossa tukiaineen ominaispinta-ala oli yli  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  tuoreena ja tukiaineen määriä  $50 \mu\text{m}$ :n ohuen metallifolion pinnalla oli noin  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aukkotiheys oli  $400 \text{ reikä}/\text{in}^2$ . Tukiaine sisälsi noin 1,4 % Pt:aa, jolloin katalyytti antoi yhtä aikaa korkean aktiivisuuden  $\text{CO}/\text{HC}$ :n hapetukseen ja noen hapettamiseen tarvittavan  $\text{NO}_2$ :n muodosuukseen  $\text{NO}$ :sta dieselolosuhteissa. Pieni määriä typen oksideja pelkistyti myös dieselolosuhteissa lämpötilaväillä  $150-280^\circ\text{C}$  tässä Pt-katalyytissä.

30 Alumiinioksidipohjaisen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin tukiaine sisälsi 10 % Ba, 9 % La, 17 % Ce, 3 % Zr, 1,8 % K, 1,2 % Mg ja 2,4 % Pt. Aukkotiheys oli  $500 \text{ reikä}/\text{in}^2$  ja metallifolion paksuus 50  $\mu\text{m}$ .

Kokeissa käytetty keraaminen kennomainen partikkeliloukku sisälsi noin  $110 \text{ reikä}/\text{in}^2$ . Kennossa rei'ssä oli aina toinen pää suljettu, jolloin kaasu joutui menemään

TIE02015926860

huokaisen pakokaasun läpäisevän seinämän läpi. Reikien koko oli kuitenkin niin pieni, että partikkelimet jäyvät yli 80 %:n erotusasteella suodattimen tulopuolelle. Partikkeliemien määrän kasvessa painehäviö kasvaa, jolloin suodattimeen kertynyt noki tulee poistaa polttamalla.

5 Järjestelmien toimintaa simuloitiin laboratorio-olosuhteissa, jotka simuloivat keskimäärin laihalla käyvien dieselpolttoainetta käyttävien moottorien pakokaasuja, joissa tehdään harkitusti lyhyitä rikastuksia adsorboituneen  $\text{NO}_x$ :n pelkistämiseksi. Vaikka partikkeleita ei syötetty sisäänmenoon eikä erotuskykyä mitattu, simulaation tarkoitus oli tutkia, miten normaalissa henkilöautoissa käytetty partikkelerotin vaikuttaa virtauksiin ja rikastuspikkinen läpimenemiseen. Simulaatio on vertailukelpoinen moottorilla tehtävii myös siitä syystä, että partikkeliiden reaktio  $\text{NO}_2$ :n kanssa ei juuri kuluta  $\text{NO}_2$ :ta eikä vaikuta  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiin tulevaan pitoisuuteen.

Koska kestävyyss todellisissa olosuhteissa on ongelma, näytteiden aktiivisuus mitattiin sen jälkeen, kun ne oli ensin hydrotermisesti ikäytetty (10 % vettä ilmassa, vahitumaan noin  $4000 \text{ h}^{-1}$  näytteessä)  $700^\circ\text{C}$ :ssä 20 tunnin ajan. Tällä saatatiin tulos, joka vastaa toimintaa vaativissa todellisissa pakokaasuuissa. Laboratorioputkireaktorin sisäännytön koostumusta säädeltiin tietokoneohjatuilla massavirtaussäätimillä ja koostumus analysoitiin jatkuvatoimisilla  $\text{NO}_x$ -,  $\text{CO}$ -,  $\text{HC}$ - ja  $\text{O}_2$ -analysaattoreilla. Olosuhteet laboratoriolaitteistolla olivat tauukon 1 mukaiset.

## 20 Taulukko 1 Laboratoriosimulaatiossa käytettyjä kaasukoostumuksia sisäänmenossa

<i>Yhdiste</i>	<i>Laiha 1</i>	<i>Rikas 1</i>	<i>Laiha 2</i>	<i>Rikas 2</i>
NO, ppm	500	1500	500	500
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , ppm	500	1000	1000	3330
CO, %	0,05	6	0,1	1,0
H <sub>2</sub> , %	0,04	2	0,3	0,8
O <sub>2</sub> , %	7	0,8	1,8	1,8
H <sub>2</sub> O, %	10	10	10	10
CO <sub>2</sub> , %	10	10	10	10
SO <sub>2</sub> , ppm	0/25	0/25	0	0
N <sub>2</sub>	loput	loput	loput	loput
λ	1,45	0,84	1,08	0,99
Aika, s	60	5	5	5

Pakokaasut simuloivat seuraavia olosuhteita dieselpakokaasussa:

*Laiha 1:* normaali dieselpakokaasu laihalla

*Rikas 1:* rikastus dieselmoottorilla hetkellisesti selvästi rikkaalle ( $\lambda < 1$ )

*Laiha 2:* seosuhde siirretty lähelle stökiometristä dieselmoottorilla pysyen kuitenkin selvästi laihalla

*Rikas 2:* siirretty seosuhde pakokaasussa hieman rikkaalle Laiha 2 -olosuhteista jälki-injektoimalla poltoainetta pakokaasuun

Keskimääräiset aktiivisuudet mitattiin 5 syklin aikana välillä 150-600 °C 50 °C:n välein.

#### 10 Esimerkki 1

Laboratoriassa tehtiin vakiolämpötiloissa syklisiä aktiivisuustestejä, joissa taulukon 1 laiha 1 -seosta johdettiin 60 s:n ja rikas 1 -seosta 5 s:n ajan reaktoriin. Tulokset on esitetyt kuvissa 5 ja 6, joissa toiminnalliset yksiköt on merkity seuraavasti: Oxcat = hapetuskatalyytti (pituus 30 mm, vaihtuma 75 000 h<sup>-1</sup>, PF = partikkelerotin (pituus 15 mm, vaihtuma 30 000 h<sup>-1</sup>) ja NSR = NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (pituus 47 mm, vaihtuma 48 000 h<sup>-1</sup>). Näytteiden pituudet ja vaihtumat oli valittu vastaamaan suhteellisesti normaaleja olosuhteita, joita on dieselauton pakokaasussa ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyteissä, jolloin adsorptiokapasiteetit, hapetuskyvyt ja virtausdynamika vastaavat todellisia pakokaasulosuhteita.

20 Ensimmäisessä testisarjassa, jonka tulokset on esitetty kuvassa 5, käytettiin hapetuskatalyyttiä (vertailu), NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyttiä (vertailu) ja järjestelmää, jossa partikkelerotin ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti on sijoitettu sarjaan. Tulokset osoittavat, että Pt-hapetuskatalyytti yksinään ei toimi vaan tarvitaan NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti korkeamman NO<sub>x</sub>-konversion saavuttamiseksi tämän tyypisessä syklissä. Partikkelerotimen sijoittaminen eteen ei estä NO<sub>x</sub>-adsorptiota ja rikastuspiikkien pääsyä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytille. 40 % NO<sub>x</sub>-konversio saavutetaan jo 200 °C:ssa. Maksimi-konversiot olivat simulaatiossa yli 80 %.

30 Toisessa testisarjassa, jonka tulokset on esitetty kuvassa 6, käytettiin keksinnön mukaista järjestelmää, jossa hapetuskatalyytti, partikkelerotin ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti on tässä järjestysessä sijoitettu sarjaan. Kokeen mukaan järjestelmä toimii hyvin ja yllättäen saadaan aikaan paraneva korkean lämpötilan toiminta verrattuna systeemiin ilman Pt-hapetuskatalyyttiä. Tulos osoittaa, että hapetuskatalyytin sijoittaminen virtaussuunnassa ensimmäiseksi ei estä NO<sub>x</sub>:n adsorptiota ja pelkisty-

TOEGO2000-E541426860

mistä. Hapetuskatalyytti oli valittu tarkoituksella suhteellisen pieneksi verrattuna PF:een ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyttiin, jotta se ei estäisi käytetyllä rikastusajalla pelkistimien pääsyä eteenpäin adsorboimalla.

Kuvien 5 ja 6 järjestelmien NO<sub>x</sub>-konversiotaso heikkeni, kun 25 ppm SO<sub>2</sub>:ta oli läsnä jatkuvasti pitkän aikaa. Järjestelmät saatin regeneroitua täydellisesti käyttöolosuhteissa yli 600 °C:ssa. Kuvien 5 ja 6 tulokset ovat mittauksista yhteen kertaan regeneroidulla järjestelmällä, mikä osoittaa NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyttien ja kokonaisjärjestelmän sulfaatin kestävyyden ja S-regeneroinnin toimivuuden. S-regenerointi tehtiin samoilla kaasuseoksilla ajastuksella 60 s lajha 1 -seos ja 5 s rikas 1 -seos. Regenerointi tehtiin siis pakokaasuolosuhteissa, jolla tavalla esitettyä järjestelmää muutenkin käytetään, jolloin parhaat NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytit toimivat vielä yli 30 %:n konversiolla. Yleensä S-regenerointi tehdään käytämällä pitkää pelkistävää vaihetta, jolloin on vaarana korkea H<sub>2</sub>S-pitoisuus poistokaasussa. Regenerointikoe osoitti menetelmän toimivuuden. Käytämällä S-regeneroinnissa heterogeenisia olosuhteita yksinomaan pelkistävää käsittely vähentää rikkivetypäästöjä. Heterogeenisissä olosuhteissa S-regeneroinnissa on ominaisista rikasvaiheen lyhys verrattuna laihavaiheeseen. Mikäli käytettävä NO-adsorptiokatalyytti vaatii korkean S-regenerointilämpötilan, lämpötilan nostaminen on ehkä parasta tehdä muuttamalla laihavaiheen seos lähemmäs stökiometristä, tasolle, joka riittää sulfaattien hajottamiseen.

## 20 Esimerkki 2

Tässä esimerkissä on simuloitu kuvan 3 tilannetta, jossa on neljä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyttiä, oma kullekin sylinterille. Oletettiin, että vaihtuma on kussakin näistä katalyytteissä sama 48 000<sup>-1</sup> kuin tilanteessa, jossa oli vain yksi katalyytti koko pakokaasussa. Analysoitiin yksittäisen NSR-katalyytin ulostulon CO-, HC-, NO<sub>x</sub>- ja O<sub>2</sub>-pitoisuudet kohdassa 11–200, 250 ja 300 °C:n lämpötilassa. Simuloitiin tilannetta, jossa sylinterit laitetaan synkroniin minuutin ajaksi sillä tavalla, että 5 s:n rikastusvaihe ( $\lambda = 0,865$ ) kiertää eri sylintereillä tasaisesti muiden sylintereiden ollessa samaan aikaan laihalla ( $\lambda = 1,447$ ). Tällöin saatin kuvan 7 mukaisen pakokaasun koostumus ( $\lambda = 1,30$ ) kohdassa 12 ennen hapetuskatalyyttiä. Tätä kaasuseosta käytettiin sisäänmenona simulaatiossa, jossa tutkittiin, miten hapetuskatalyytti toimii yhdistetyssä pakokaasussa vaihtumalla 75 000 h<sup>-1</sup>. HC ja CO sytyivät noin 225 °C:ssa ja HC-pitoisuudet olivat alle 100 ppm ja CO-pitoisuudet alle 500 ppm simuloidussa seokseessa 250 °C:ssa. Tulokset on esitetty kuvassa 8. Simulaatio osoitti, miten kaasumaiset CO- ja HC-päästöt voidaan pitää keksinnön mukaisessa järjestelmässä alhaisina, kun sylinterit ovat rikastusvaiheessa synkronisesti eri aikaan. Tuloksen perusteella voidaan päättää saavutettavan vastaavaa etua myös partikkeli-

TÖE01201-054126860

päästöjen vähentämisessä. Samalla NO<sub>x</sub>-konversiot olisivat kuvan 6 mukaiset tai jo-  
pa hieman paremmat, koska simuloidulla kaasuseoksella NO<sub>x</sub>-konversiot olivat 10-  
20 % vielä Pt-hapetuskatalyytissä 200-300 °C:ssa. Tämä NO<sub>x</sub>-konversio voidaan  
laskea NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytin konversiotason lisäksi.

### 5 Esimerkki 3

Rikastusta dieselmoottorilla lähelle stökiometristä koostumusta ja samanaikaista ri-  
kastusta polttoaineinjektiolla simuloitiin laboratorioreaktorilla taulukon 1 mukaisilla  
seoksilla. Käytettiin keksinnön mukaista järjestelmää, jossa hapetuskatalyytti (Oxi-  
cat, 30 mm), partikkelerotin (PF, 75 mm) ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (NSR, 47 mm)  
10 on tässä järjestyksessä sijoitettu sarjaan. Ensimmäisessä simulaatiossa seosta vah-  
deltiin laiha 1:n ja laiha 2:n välillä ajastuksella 60 s / 5 s. Toisessa simulaatiossa  
vahdeltiin laiha 1- ja rikas 2 -seosta ajastuksella 60 s / 5 s sekä kolmannessa piden-  
nettiin rikas 2 -vaiheen kesto 10 s:iin. Rikastus polttoaineinjektiolla simuloitiin  
15 seoksissa niin, että hiilivetyä oli suhteessa CO:hon ja vetyyn selvästi enemmän kuin  
moottoririkastustapauksessa (rikas 1). Tulokset on esitetty kuvassa 9.

Tämä simulaatio osoitti, että lisäinjektiolla (laiha 1 / rikas 2) saatiin aikaan selvä pa-  
rannus verrattuna tilanteeseen ilman lisäinjektiota (laiha 1 / laiha 2). NO<sub>x</sub>-konversio  
parani 250-300 °C:ssa noin 20 %:sta lähes 50 %:iin, vaikka pelkistyspiikin kesto oli  
5 s ja seos vain hieman rikas ( $\lambda = 0,99$ ). NO<sub>x</sub>-konversio oli yli 40 % välillä 220-  
20 410 °C. Simulaatiossa käytetyt olosuhteet ovat moottorin käynnin ja polttoaineen li-  
säkulutuksen kannalta kohtuulliset. Tulos osoittaa myös eron jatkuvaan NO<sub>x</sub>-pelkis-  
tykseen hiilivedyllä, sillä Pt-katalyyteillä toimintaikkuna on kapea välillä 200-  
300 °C. Toimintaso oli selvästi alhaisempi korkeissa lämpötiloissa kuin suurempaa  
rikastusta (rikas 1 -seos,  $\lambda = 0,86$ ) käytettäessä, mutta toteustapana annettu esimerk-  
25 ki antaa uuden mahdollisuuden, joka on teknisesti helpompi toteuttaa moottorilla  
kuin esimerkki 1. Pidentämällä rikastusaikaa HC-injektiolla (rikas 2 -seos) voidiin  
toimintaa selvästi parantaa. Optimoimalla olosuhteita (rikastuksen kestoaike ja  $\lambda$ -  
arvo) on todennäköisesti mahdollista vielä selvästi nostaa toimintatasoa.

TO 30020 - 034746860

**Patenttivaatimukset**

1. Järjestelmä keskimaarin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, tunnettu siitä, että järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, jotka ovat hapetuskatalyytti (3, 3'), partikkelerotin (4, 4') ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5, 5', 5''), jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämää hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että toiminnalliset yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyskessä hapetuskatalyytti (3, 3'), partikkelerotin (4, 4') ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5, 5').

10 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että toiminnalliset yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyskessä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5), partikkelerotin (4) ja hapetuskatalyytti (3).

15 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että toiminnalliset yksiköt ovat pakokaasun virtaussuunnassa järjestyskessä NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5''), hapetuskatalyytti (3) ja partikkelerotin (4).

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että moottorin jokaisen sylinterin pakokaasun poistokanava on yhdistetty yhdyskanavaan (2), johon mainitut toiminnalliset yksiköt on asennettu.

20 6. Patenttivaatimuksen 1, 3 tai 4 mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että moottorin jokaisen sylinterin (7, 8, 9, 10) pakokaasun poistokanavaan on asennettu NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5''), jotka poistokanavat on yhdistetty yhdyskanavaan (12), johon hapetuskatalyytti (3) ja partikkelerotin (4) on asennettu.

25 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että järjestelmä sisältää kaksi tai useampia rinnakkain asennettuja osajärjestelmiä, jotka kukaan sisältävät mainitut kolme toiminnallista yksikköä (3', 4', 5').

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti ja/tai hapetuskatalyytti ovat samassa rakenteessa partikkelerottimen kanssa.

30 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että hapetuskatalyytti (3, 3') sisältää katalyytisena metallina platinaa ja/tai palladiumia.

T0E0040-200400000000

10. Järjestelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, tunnettu siitä, että järjestelmä sisältää  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttejä, joita on asennettu yksi jokaiseen sylinterin pakokaasun poistokanavaan tai joita on asennettu yksi jokaiseen kahden sylinterin pakokaasun poistokanavaan.

5 11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin sulfaattien regenerointi, nitraattien pelkistys ja partikkeleiden polttaminen suoritetaan käytäen jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta.

10 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen järjestelmä, tunnettu siitä, että  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytti (5, 5', 5'') sisältää katalyyttisena metallina platinaa ja/tai rodiumia ja ainakin yhden seuraavista alkuaineista Ba, Sr, La, Y, Ce, Zr sekä mahdollisesti ainakin yhden seuraavista alkuaineista: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca.

15 14. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, tunnettu siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan jonkin patenttivaatimuksen 1-13 mukaisen järjestelmän läpi.

15 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytetään jaksoittain laihaa seosta ja rikasta seosta, jolloin laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

20 16. Patenttivaatimuksen 14 tai 15 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytetään nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin kestoltaan erilaisia rikastuksia, jolloin edullisesti käytetään sulfaattien ja partikkeleiden regenerointiin pidempää aikaa kuin nitraattien regenerointiin.

25 17. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, tunnettu siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa sulfaattien regenerointi saadaan ai-kaan käyttämällä laiha-rikasseosta, jossa laiha-rikasvaiheiden keston suhde on yli 3, edullisesti yli 10.

30 18. Menetelmä keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- ja bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, tunnettu siitä, että puhdistettavat pakokaasut johdetaan  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyytin läpi, jossa nitraattien, sulfaattien ja partikkeleiden

den regenerointi saadaan aikaan säätmällä ajoittain moottorin seossuhde laihasta lähemmäksi stökiometristä suhdetta, jolloin  $\lambda$ -arvo edullisesti on pienempi kuin 1,2 ja edullisemmin pienempi kuin 1,15.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että moottorin tai pakoputkistoon ennen  $\text{NO}_x$ -adsorptiokatalyyttiä injektoidaan polttoainetta, jolloin seossuhde saadaan olennaisesti stökiometriseksi tai rikkaksi  $\lambda$ -arvon ollessa pienempi kuin 1,1, edullisesti 1, tai pienempi kuin 1 ja edullisemmin välillä 0,97-1,00.

09893420-02004

**(57) Tüvistelma**

Keksintö koskee erityisesti järjestelmää keskimäärin ylimäärin happea sisältävien diesel- tai bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistamiseksi, joka järjestelmä sisältää kolme toiminnallista yksikköä, joista ovat hapetuskatalyytti (3), partikkeli-erotin (4) ja NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti (5), ja jolla järjestelmällä vähennetään pakokaasun sisältämää hiilivetyjä, hiilimonoksidia, typen oksideja ja partikkeleita. Keksintö koskee myös menetelmiä pakokaasujen puhdistamiseksi.

Kuva 1

00988974553 "070301"